

A1.a) particules de *taille nulle* et *sans interaction* évoluant sous l'effet de l'agitation thermique. La pression correspond aux chocs moléculaires sur les parois du récipient.

b) $\bullet^*$ unités $PV = n \frac{RT}{M}$ (1 bar = 10⁵ Pa ; 1 m³ = 10³ L)

$n = 36,3 \text{ mol}$

b) $\rho = PM / RT = 17,6 \text{ kg.m}^{-3}$; $d = \rho / \rho_{\text{air}} = M / M_{\text{air}} = 1!!!!$ (le gaz est l'air).

c) $m(\text{O}_2) = 0,2nM_{\text{O}_2} = 0,23 \text{ kg}$ $\bullet^*$ air 20% dioxygène + 80% diazote.

d) A l'ouverture du détendeur la pression vaut 1 bar dans la bouteille et il reste 2,42 mol soit 33,8 mol d'air échappé soit un volume de 837 L (sous 1 bar).

A2.a) $\bullet^*$ Diagramme d'état (P,T)

↳ BP : phase vapeur et HP phases condensées ; HT liquide, BT solide

↳ Courbes d'équilibre : ébullition, sublimation, fusion (quasi verticale car faible influence de la pression sur la température de fusion). Condition d'équilibre $P = P_s(T)$, pression de vapeur saturante.

↳ Vapeur sèche ($P < P_s(T)$) ; vapeur saturante (liquide/vapeur $P = P_s(T)$).

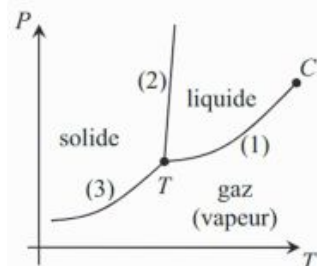
↳ Point triple T, seul point tels que les 3 phases coexistent. Point critique C (au-delà de C, continuité entre liquide et vapeur = fluide super-critique).

b) Deux hypothèses sont envisageables :

↳ Vapeur sèche : $m_v = m$ et il faut vérifier $P < P_s$

↳ Vapeur saturante : $P = P_s$ et il faut vérifier $m_v < m$

$PV = m_v RT / M$ on a une vapeur sèche $m_v = 5 \text{ g}$ et $P = 0,16 \text{ bar} < P_s$



A3.a) Système fermé ; transformation isobare ; pas de travail autre que celui des forces pressantes.

b) $\bullet^*$ Un **calorimètre** est un dispositif qui minimise les échanges thermiques avec l'extérieur. Les transferts thermiques y sont échangés à pression constante.

↳ Système : (calorimètre + instruments + contenu)

↳ Transformation isobare et adiabatique avec $W_{\text{autre}} = 0$

↳ Premier principe : $\Delta H = Q = 0 = \sum_{\text{sous-système}} \Delta H$

↳ H fonction d'état et ΔH se calcule sur le chemin le plus adapté.

$\bullet^*$ Différence de température, on peut rester en °C.

$\bullet^*$ Valeur en eau du calorimètre = masse d'eau qui a la même capacité thermique que le calorimètre :

$C = \mu c_{\text{eau}}$

Système (eau + verre + calorimètre) ; transformation adiabatique isobare :

$\Delta H \underset{\text{isobare}}{=} Q \underset{\text{adiabatique}}{=} 0 \underset{\text{H fonction d'état additive}}{=} (m_2 c_{\text{eau}} + C)(t_{\text{eq}} - t_2) + m_1 c_{\text{verre}}(t_{\text{eq}} - t_1) \Rightarrow t_{\text{eq}} = 24,3^\circ \text{C}$

A4. $\bullet^*$ Lorsqu'on étudie une évolution temporelle $T(t)$, isoP, il faut utiliser le 1^{er} principe en

puissance (en Watt, $W = \text{J.s}^{-1}$) : $\frac{dH}{dt} = P_{\text{méca}} + P_{\text{th}}$ avec $P_{\text{méca}} = \frac{\delta W}{dt}$

a) $\alpha \leftrightarrow \text{s}^{-1}$

b) Premier principe en puissance à la maison siège d'une transformation isobare :

$\frac{dH}{dt} = C \frac{dT}{dt} = -\alpha C(T - T_0)$ $\bullet^*$ signe - $\Rightarrow T = T_0 + (T_i - T_0) \exp(-\alpha t)$

c) $\frac{dH}{dt} = C \frac{dT}{dt} \underset{\text{RP}}{=} 0 = P - \alpha C(T_c - T_0) \Rightarrow P = \alpha C(T_c - T_0) = 15 \text{ kW}$

A5. Système masse m, transformation isobare et adiabatique

$$\Delta H = \underset{isoP}{Q} = \underset{adiab}{0} = m c_{liq} (T_{fus} - T) - m_s \ell_f \Rightarrow m_s = 3,8 \text{ g} < m$$

A6. 1. Transformation isotherme à $T_{fus} \Rightarrow$ un bilan global est suffisant

$$-m \ell_{fus} = \Delta H = \underset{isoP}{Q} = P \Delta t = \alpha (T_{bol} - T_{fus}) \Delta t \Rightarrow \Delta t = 1760 \text{ s}$$

2. T varie, il faut obtenir une équation différentielle à partir du premier principe en puissance :

$$m c \frac{dT}{dt} = \alpha (T_{bol} - T) \Rightarrow T = T_{bol} + (T_{fus} - T_{bol}) \exp(-m c t / \alpha) \Rightarrow t_{fin} = \frac{m c}{\alpha} \ln \left(\frac{T_{fus} - T_{bol}}{T_{fin} - T_{bol}} \right) = 128 \text{ s}$$

Soit 1888 s en tout.

A7.a) ☼ L'entropie S (J.K⁻¹), fonction d'état non conservative, d'un système fermé varie par

$$\left. \begin{array}{l} \hookrightarrow \text{échange de transfert thermique avec une source } T_S : S_{ech} = \frac{Q}{T_S} \\ \hookrightarrow \text{création, } S_{cr} \geq 0 \text{ (nul ssi réversible)} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = S_{ech} + S_{cr}$$

☼ Une transformation est réversible s'il y a réversibilités mécanique (transformation infiniment lente et sans frottement), thermique¹ (pas de gradient de température) et chimique (ni réaction ni diffusion).

b) Système fermé 125 mol de $GP He$ $P_1 = 62,3 \text{ bar}$

☼ Pour un GP , les données de $C_{V,m}$, $C_{P,m}$ ou γ sont équivalentes : $C_V = \frac{3}{2} nR = \frac{nR}{\gamma - 1} \Rightarrow \gamma = 1,66$

* (1) $\rightarrow$ (2) : transformation isotherme réversible, $V_2 = 250 \text{ L}$, $T_2 = T_1$, $P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 24,9 \text{ bar}$.

* $\delta W_{\text{infiniment lente}} = -P dV = -nRT_1 \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = -nRT_1 \ln(V_2 / V_1) = -571 \text{ kJ} < 0$ détente, le gaz cède du

travail au milieu extérieur.

* $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = nR \ln(V_2 / V_1) = 952 \text{ J.K}^{-1}$

$$S_{ech,1 \rightarrow 2} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_1} = \frac{-W_{1 \rightarrow 2}}{T_1} = nR \ln(V_2 / V_1) \text{ (isotherme gaz parfait } \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2})$$

2nd principe : $S_{cr,1 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} - S_{ech,1 \rightarrow 2} = 0$ transformation réversible (mécaniquement car infiniment lente et thermiquement car le transfert thermique s'établit entre deux systèmes de même T).

c) * (1) $\rightarrow$ (3) : transformation adiabatique réversible, $V_3 = V_2 = 250 \text{ L}$, $Q_{1 \rightarrow 3} = 0$

* Loi de Laplace : $P_3 = P_1 (V_1 / V_3)^\gamma = 5,4 \text{ bar}$; $T_3 = T_1 (V_1 / V_3)^{\gamma-1} = 326 \text{ K}$

* Premier principe au gaz au cours de la transformation adiabatique ($Q_{1 \rightarrow 3} = 0$) :

$$W_{1 \rightarrow 3} = \Delta U_{1 \rightarrow 3} = \frac{3nR}{2} (T_3 - T_1) = -427 \text{ kJ}$$

* $S_{ech,1 \rightarrow 3} = 0$; $S_{cr,1 \rightarrow 3} = 0$; $\Delta S_{1 \rightarrow 3} = 0$ (transformation adiabatique réversible)

* (3) $\rightarrow$ (2) : transformation isochore réversible, $V_2 = 250 \text{ L}$, $W_{3 \rightarrow 2} = 0$

* $\Delta S_{3 \rightarrow 2} = \frac{3nR}{2} R \ln(T_2 / T_3) = +951 \text{ J.K}^{-1}$

$$S_{ech,3 \rightarrow 2} = \frac{Q_{3 \rightarrow 2}}{T_2} = \frac{\Delta U_{3 \rightarrow 2}}{T_2} = \frac{3}{2} nR \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right) = +712 \text{ J.K}^{-1} \text{ (} \Delta U_{3 \rightarrow 2} = \frac{3nR}{2} (T_2 - T_3) = Q_{3 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 2} = 0 \text{)}$$

¹ Il y a irréversibilité thermique dès qu'il y a transfert thermique entre deux systèmes à des températures différentes (transfert spontané du chaud vers le froid). Seules les transformations adiabatiques et isothermes peuvent être thermiquement réversibles.

☛ $W_{1 \rightarrow 2} \neq W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3}$ et $S_{cr,1 \rightarrow 2} \neq S_{cr,1 \rightarrow 2 \rightarrow 3}$ ces deux grandeurs n'étant pas des fonctions d'état dépendent du chemin suivi. $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2}$, car S est une fonction d'état dont les variations ne dépendent pas du chemin suivi. Ce résultat pouvait être utilisé pour déterminer simplement $\Delta S_{3 \rightarrow 2}$.

P
 v
 A
 B
 C
 D
 I
 F
 L
 L+v
 V
 detente $P \downarrow v \uparrow$
 T_1
 T_2

$$\Rightarrow x_{vF} = 0,826 \text{ même odg.}$$

$$\Delta S = \underbrace{S_{ech}}_{=0 \text{ adiab}} + S_{cr} = (m_2 c_{eau} + C) \ln \frac{t_{eq}}{t_2} + m_1 c_{verre} \ln \frac{t_{eq}}{t_1} = 0,8 \text{ J.K}^{-1} > 0 \text{ irréversibilité thermique.}$$

b) $\Delta S = S_{cr} = mc_{liq} \ln(T_{fus} / T) - m_s \ell_f / T_{fus} = 4.10^{-3} \text{ J.K}^{-1} > 0$ transformation irréversible.